

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213383

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
H01L 21/31
H01L 21/3205
H01L 21/768

(21)Application number : 07-042557

(71)Applicant : NEC CORP
APPLIED MATERIALS JAPAN KK

(22)Date of filing : 08.02.1995

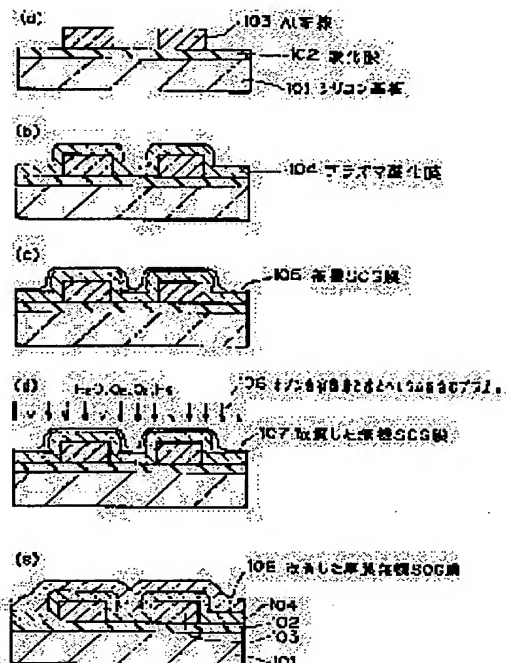
(72)Inventor : KISHIMOTO KOJI
IMAOKA ISAO

(54) FORMING METHOD OF SPIN-ON-GLASS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an SOG film of high film quality by using a low temperature process.

CONSTITUTION: An oxide film 102 is formed on a silicon substrate 101, and an Al wiring 103 is formed on the film 102 (a). A plasma oxide film 104 is formed on the whole surface (b). An inorganic SOG film 105 is formed by using a spin coating method, and baking is performed at a low temperature (300° C) (c). Exposure is performed in plasma 106 which contains oxygen containing ozone, water and helium, and film quality of the inorganic SOG film is improved (d). An improved thick inorganic SOG film 108 is formed by repeating the processes (c) and (d) a plurality of times.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2758847

[Date of registration] 13.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) The formation method of the spin-on glass film characterized by to include the process which heat-treats **(ing) using the spin applying method to the process which forms a spin-on glass film on the insulator layer formed on the semiconductor substrate, the process which calcinates the aforementioned spin-on glass film at (2) low temperature, and the plasma gas containing (3) oxygen, ozone, water, and helium, and improves the membraneous quality of the aforementioned spin-on glass film.

[Claim 2] The formation method of the spin-on glass film characterized by providing the following (1) The process which forms a spin-on glass film on the insulator layer formed on the semiconductor substrate using the spin applying method (2) The process which calcinates the aforementioned spin-on glass film at low temperature (3) The process which heat-treats **(ing) to the plasma gas containing oxygen, ozone, water, and helium, and improves the membraneous quality of the aforementioned spin-on glass film (4) The process which heat-treats **(ing) to the plasma gas containing oxygen, ozone, and helium, and improves the membraneous quality of the aforementioned spin-on glass film further

[Claim 3] The formation method of the spin-on glass film according to claim 2 characterized by performing the process of ***** (3), and the process of ***** (4) two or more times repeatedly by turns.

[Claim 4] The formation method of the spin-on glass film according to claim 1 or 2 characterized by performing the process of ***** (1), and the process of ***** (2) two or more times repeatedly by turns in advance of the process of ***** (3).

[Claim 5] the generating conditions of the plasma gas in the process of ***** (3), or the process of ***** (4) -- an equipment:parallel monotonous type -- the formation method of the spin-on glass film according to claim 1 or 2 characterized by being two RF heat treatment temperature:250-450 degree-C pressure:1 - 20Torr(s), plasma equipment impression RF:200-450kHz and 13.56MHz

[Claim 6] The formation method of the spin-on glass film characterized by performing the formation method of a spin-on glass film according to claim 1, or the formation method of a spin-on glass film according to claim 2 two or more times continuously.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the formation method of the insulating membrane layer at the time of using a spin-on glass (spin on glass:SOG) film as a layer insulation film of a multilayer interconnection, and relates to the membraneous improvement method of the spin-on glass film as a layer insulation film especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Adoption of a multilayer interconnection is indispensable with detailed-izing of a semiconductor device at the composition of a semiconductor device. As a layer insulation film of the semiconductor device which has a multilayer interconnection, the insulator layer of a silicon-oxide system is mainly used from the purpose which reduces the parasitic capacitance during wiring between the upper wiring and lower layer wiring etc. And a big level difference is formed in a layer insulation film front face by carrying out the laminating of the insulator layer of this silicon-oxide system to a wiring layer. When it ** and a big level difference is shown in a layer insulation film front face, in the photolithography technology at the time of the upper wiring formation, formation of the resist pattern with a sufficient insufficient shell precision of a focal margin becomes difficult, and it becomes easy to produce an open circuit in the upper wiring for a big level difference. Then, various development of the technology for carrying out flattening of the front face of a layer insulation film is carried out.

[0003] After carrying out film formation of the hydroxylation silicon [silanol:Si (OH)₄] which the organic solvent was made to distribute as one of the flattening methods on the substrate accompanied by irregularity by the rotation applying method, by heating Si₄ (OH) It pyrolyzes and is SiO₂. It carries out and forming a flat insulator layer (inorganic system spin-on glass film) is performed, and since it is very simple, generally this method is adopted widely.

[0004] However, when the main material of lower layer wiring consists of metals, such as aluminum, since the metaled melting point is low, there is limit that only heat treatment of at most about 450 degrees C can be performed. Among dryness nitrogen, by 450-degree C heat treatment, into the film of a spin-on glass film, a lot of silanol combination (Si-OH combination) will remain, sufficient precise-ization will not be performed, but it will become a porous film. The formed spin-on glass film shows strong hygroscopicity from that it is porous and the inclination for silanol combination to adsorb the water in the atmosphere by hydrogen bond being strong.

[0005] If the moisture which exists in these films reacts with a wiring metal, a wiring metal will become the cause eluted in a spin-on glass film. Therefore, the method of forming a membraneous good oxide film in the upper and lower sides of a spin-on glass film by the plasma-chemistry vapor-growth (PE-CVD) method is taken so that a direct wiring metal may not touch a spin-on glass film. However, since step coverage nature generally tends to become overhang-like bad, a plasma CVD oxide film cannot embed the irregularity produced by wiring formation only in this oxide film. Moreover, the problem that contact resistance with the upper wiring which desorption of water took place from this spin-on glass film when the spin-on glass film was exposed to the through hole side attachment wall at the time of through hole opening and the conductor of the upper wiring was formed on lower layer wiring, and was formed after that increases is caused. In the through hole of a diameter 1 micrometer or less, especially the problem of contact resistance increase becomes serious. Furthermore, the leakage current between through holes increases by including low silanol combination (Si-OH combination) of insulation resistance so much in the spin-on glass film.

[0006] As this cure, generally the method of removing altogether the spin-on glass film on lower layer wiring by the whole surface etchback method using dry etching technology is adopted so that a spin-on glass film may not be exposed to a through hole side attachment wall at the time of through hole opening. since all the side attachment walls of a through hole are formed by the good oxide film by this method -- low -- although contact by the through hole [****] is obtained, since the number of times of etchback increases so that it becomes a multilayer interconnection, the shortage of a throughput of a dry etching system poses a problem

[0007] Moreover, in the present condition, since it is extremely large, in case the dry etching rate of a spin-on glass film removes all the spin-on glass films on lower layer wiring compared with it of a plasma oxidation film, the trouble that ***** and global flat nature falls [the concave portion of latus area with little occupancy area of lower layer wiring] also happens.

[0008] Furthermore, since a lot of silanol combination is included in the spin-on glass film, whenever about 400-degree C heat is applied in the time of subsequent film growth etc., dehydration and condensation are caused by these combination, water separates, and it has a bad influence on a device property. For example, in the case of an MOS device, this water moves to near the gate, interface level is made to increase, and a device property is degraded.

[0009] Then, some methods of improving the membrane quality of a spin-on glass film itself are proposed. The 1st method is a method (this is hereafter called 1st conventional example) indicated by JP,4-116825,A, and this consists of the following processes.

[0010] First, the inorganic spin-on glass film which uses hydroxylation silicon $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ as a raw material is applied by the rotation applying method, and this spin-on glass film is dried at the temperature of about 120 degrees C. Next, using microwave plasma treatment equipment or a microwave downflow processor, a steam (H_2O) is excited, a hydrogen radical is generated, and it is ***** about a spin-on glass film to this radical. A hydrogen radical is entered and fixed in a spin-on glass film by this processing. Then, in dryness nitrogen-gas-atmosphere mind, it heats at the temperature of 800 degrees C, H of unreacted OH basis or the OH basis itself to which the hydrogen radical which was being fixed exists in a spin-on glass film is drawn out, and it is H_2 . You make it desorbed from a spin-on glass film as H_2O . Consequently, dehydration condensation advances and, as for a spin-on glass film, the whole film is reformed.

[0011] The 2nd method is a method (this is hereafter called 2nd conventional example) indicated by JP,4-174520,A, and this includes the following processes. First, an inorganic spin-on glass film is applied by the rotation applying method, and this spin-on glass film is annealed for 30 minutes in 200-degree-C nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, it is ***** to the activity mixed gas which contains carbon (C) for this film. CO and CO_2 etc. — carbonaceous oxide gas and O_2 the plasma of mixed gas — ***** [for example,]

[0012] In this stage, the silanol combination in a spin-on glass film decreases sharply, and the part replaces by the carbon compound. Then, BEKU is performed in nitrogen or oxygen atmosphere at the temperature of 450 degrees C or less for stabilization. Thereby, combination with an Si-O matrix and C compound is strengthened. If immersed in before this BEKU, the back, or order at organic solvents, such as a methanol and ethanol, an organic machine will combine with Si site which -OH basis of silanol combination was lost and became empty. It is known that, as for the film with which a carbon compound exists in a front face, water repellence is shown, and moisture resistance improves by the above-mentioned processing. If immersed in an organic solvent before BEKU processing, silanol combination (Si-OH combination) will decrease by substitution with an organic machine, and contraction by the dehydration condensation at the time of subsequent BEKU is eased.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The formation method of the layer insulation film of the 1st conventional example mentioned above had the following troubles. First, in order to extract completely the hydrogen radical fixed after steam (H_2O) plasma treatment and in a spin-on glass film, it is necessary to heat-treat at the temperature of 800 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Because of this high temperature, it is unsuitable to reforming of the spin-on glass film on low metal wiring of the melting points, such as aluminum. Then, when temperature of heat treatment is performed below 450 degrees C, in a spin-on glass film, silanol combination and a hydrogen radical remain so much, and have the same trouble as the old spin-on glass film explained in the column of [Description of the Prior Art]. In this conventional example, a hydrogen ion is further isolated from combination of the above whenever about 400-degree C heat is applied in the time of subsequent film growth etc., and it has a bad influence on a device property. For example, in the case of an MOS device, this movable ion moves to near the gate, makes interface level increase, and degrades a device property.

[0014] Moreover, there were the following troubles in the 2nd conventional example mentioned

above. First, a lot of organic machines exist in a spin-on glass film, and although improved in respect of calling it moisture resistance, on the other hand, there is the same fault as an organic spin-on glass film. That is, when forming a through hole in this spin-on glass film, although oxygen ashing processing must be performed for photoresist exfoliation, there is a fault from which the carbon in a spin-on glass film oxidizes, a film becomes porous, or a volume decrease occurs and a through hole configuration serves as a slack type by this processing after through hole opening.

[0015] Moreover, when non-volatile memory, such as a flash memory, is formed as a device of a ground, the carbon in this spin-on glass film separates, a lower layer layer insulation film is diffused, and the problem of resulting even in a tunnel oxide film and increasing the leakage current of a tunnel oxide film also arises.

[0016] this invention is made in view of such a situation, and the purpose is fully enabling it to offer the spin-on glass film which turned precisely, as dehydration / oxidization phenomenon fully happens to the whole film by processing with the degree of low temperature.

[0017]

[Means for Solving the Problem] The process which forms a spin-on glass film on the insulator layer formed on the semiconductor substrate using the (1) spin applying method according to this invention in order to attain the above-mentioned purpose, (2) Formation method ** of a spin-on glass film including the process which heat-treats **(ing) to the process which calcinates the aforementioned spin-on glass film at low temperature, and the plasma gas containing (3) oxygen, ozone, water, and helium, and improves the membraneous quality of the aforementioned spin-on glass film is offered.

[0018]

[Function] An operation of this invention is explained based on the experiment which the invention-in-this-application person conducted. Drawing 4 and drawing 5 are drawings showing the experimental result which the invention-in-this-application person performed. Moreover, the sample used for this experiment heat-treated using the plasma generator as shown in drawing 3 . That is, the spin application of the silanol type spin-on glass film (OCDType-2 : Tokyo adaptation shrine make) is carried out on a silicon substrate, 150 degrees C and prebaking for 1 minute are performed, and a solvent is evaporated.

[0019] Next, heat treatment is performed for 60 minutes in 300-degree-C dryness nitrogen-gas-atmosphere mind using a horizontal-type furnace, and baked hammer hardening and a spin-on glass film with a thickness of 0.1 micrometers are formed. next, the plasma which comes to include this spin-on glass film ozone content oxygen, water, and helium within the plasma generator shown in drawing 3 -- **** -- the reformed spin-on glass film is formed by things Under the pressure of 3.0Torr, using two RFs, 13.56MHz and 450kHz, as conditions which generate plasma, each power is set to 200W and 300W, and the interval of the shower electrode 317 and a silicon substrate 323 is set to 5.08mm (200mils).

[0020] Oxygen is supplied to an ozonator 303, and an ozone level generates the ozone content oxygen of 10 volume %, adjusts this to the flow rate of 2500sccm(s) by the flow regulator 301, and introduces into a manifold 314 from the ozone inlet 311. Moreover, water is introduced into an evaporator 308 through the liquid flow regulator 304, a flow regulator 306 is adjusted after evaporation and the H2 O gas of flow rate 1000sccm is introduced into a manifold 314 from the H2 O inlet 312 by helium conversion (about the meaning of "helium conversion", it mentions later). Helium is introduced into a reaction chamber 324 from the helium inlet 313 so that it may furthermore be set to total-flow 500sccm in another system. Wafer temperature was made into 400 degrees C, and plasma reforming processing was performed for 20 minutes.

[0021] In addition, the sample which **(ed) to the plasma containing the sample (sample which performed only 400 degrees C and heat treatment for 20 minutes) which did not carry out plasma treatment for comparison of a plasma kind and the sample which reduced the type of gas of plasma, i.e., oxygen, the plasma and ozone content oxygen containing helium, and helium was produced. In this case, the total flow of helium is the same as the flow rate of oxygen.

[0022] Drawing 4 is the measurement data of the moisture content in a film obtained from an infrared absorption spectrum, and after it leaves it after processing a sample and it absorbs

moisture the moisture in the atmosphere, it is as a result of measurement. Especially, it is investigating centering on the absorption spectrum by silanol (it is displayed as Si-OH for convenience) combination of the 3330cm^{-1} neighborhood. Usually, the silanol combination corresponding to the absorption spectrum of this wave number corresponds to silanol combination which gathered to the micro void in an oxide film. Namely, silanol combination gathers to the detailed micro void of a porous film, and it is in the state where water carried out hydrogen bond to this silanol combination further. That there is much this silanol combination has the low density of this oxide film from the first, and it is shown that an oxide film pulls by porous ones and has a sexual stress. That pull by porous one and a sexual stress is acting shows high hygroscopicity, and that there is much this silanol combination also shows the plain-gauze fibers for plastering of moisture absorption by air neglect as mentioned above.

[0023] It is shown by the sample without plasma treatment that silanol combination is included so much in a film in drawing 4 by the neglect other than silanol combination which exists in a film from immediately after spin-on glass film formation from the first in order to absorb moisture the moisture in the atmosphere. With the sample which ******(ed) to the plasma containing oxygen and helium, although the amount decreases to about 2/3 of a sample without plasma processing, it still includes silanol combination so much in the film. Moreover, although the amount decreases even in the abbreviation half of a sample without plasma treatment with the sample which ******(ed) to the plasma containing ozone content oxygen and helium, silanol combination still exists so much in a film similarly.

[0024] However, with the sample which ******(ed) to the plasma containing ozone content oxygen, water, and helium, silanol combination is decreasing extremely. Moreover, the plasma containing oxygen and helium, When a spin-on glass film is ******(ed) to the plasma containing ozone content oxygen and helium, or the amount of silanols in a film It decreased rapidly in [of the start] several minutes, and even if it performed plasma treatment in 20 minutes after that, when it ******(ed) to the plasma containing ozone content oxygen, water, and helium to the amount of silanols in a film seldom changing, after a rapid reduction was shown in [of the start] several minutes, it decreased gradually with time.

[0025] When plasma treatment is carried out with oxygen, helium, or ozone content oxygen and helium, dehydration and oxidization are performed near the front face of a spin-on glass film, only the maximum surface layer has very good membraneous quality, an oxide film with strong bonding strength is formed, and this is considered because oxidization of a deep field did not advance easily, even if this good oxide film serves as a cap layer and advances in the depth direction of an oxidizer on the contrary.

[0026] When it ****** to the plasma containing ozone content oxygen, water, and helium, on the other hand, in existence of water Siloxane combination (Si-O-Si) distorted in the interface field of a membraneous good oxide film and a bad membraneous oxide film is understood an added water part, and silanol combination is once formed. subsequently Ozone and oxygen are supplied again and siloxane combination which dehydration and oxidization were performed near the stable bond angle and the bond length, and was stabilized is formed. And while silanol combination exists, since a film is hygroscopic by porous one and supply of water, ozone, and oxygen is continued in the depth direction, reduction of silanol combination continues over a long time.

[0027] In this case, hydrolysis to siloxane combination is alternatively performed to a bent combination, and is hardly performed by stable combination. Moreover, it is understood an added water part easily [the film in which it pulls by porous one and stress is shown], and the reforming effect advances in the depth direction. As mentioned above, since it becomes only a dehydration condensation reaction (oxidation reaction) when plasma treatment is carried out with oxygen, helium, or ozone content oxygen and helium, in order to fully reform an oxide film, a high energy or an elevated temperature is needed. since [on the other hand,] a adding-water decomposition reaction occurs in parallel to a dehydration condensation reaction when water is added -- low temperature 400 degrees C or less -- a film -- it is thought that the dehydration condensation reaction of until became possible deeply

[0028] Furthermore, if the experiment which adds water to the plasma containing ozone content oxygen and helium is conducted, the reforming effect will serve as the maximum by a certain

moisture content, and the reforming effect will fall on the contrary in the moisture content beyond it. This is for promoting hydrolysis, and the dehydration condensation by the plasma of oxygen and ozone not catching up, but silanol combination remaining mostly into a film, and causing membraneous degradation, when the ratio of the water to ozone content oxygen is made high. Therefore, when always adding water and performing plasma reforming, it is important to mainly perform the dehydration condensation and oxidization by ozone content oxygen plasma, and to perform hydrolysis by water auxiliary.

[0029] Next, in order to investigate the influence which the ratio of the power of the 450kHz low frequency occupied to the total power (13.56MHz and 450kHz) of 2 cycles does to stress, the sample which ~~was~~ added to the plasma containing the ozone content oxygen and water with which low frequency power ratios differ, and helium was produced. Moreover, in order to investigate the influence done to the stress of the total power value, the total power value was decreased to 300W, the same experiment was conducted, further, in order to confirm the effect of addition of water, the low frequency power ratio was shaken like [a ~~****~~ sample] the plasma containing ozone content oxygen and helium, and stress was measured. Pressures other than these parameters, a quantity of gas flow, substrate temperature, and time are the same as the processing conditions in the case of drawing 4 . Stress was measured at the room temperature after plasma treatment. Here, stress means the stress which a film adds to a silicon substrate, when membranes are formed on a silicon substrate and it is returned to a room temperature. When a precise silicon oxide is formed, a strong compressive stress joins a silicon substrate from the difference in the coefficient of thermal expansion of silicon and an oxide film.

[0030] A measurement result is shown in drawing 5 . Although stress changes from a hauling side to a stress free-lancer with the rise of the ratio of low frequency when the total power value is set without [drawing 5] water (H_2O) to 300W, it never shifts to a compression side. However, if H_2O is added, it will shift to the compression side to the whole compared with a level without H_2O , and if the ratio of low frequency increases further, it will begin to shift to a compression side.

[0031] When you have no H_2O , only the maximum surface layer of a spin-on glass is reformed and it is thought that the bottom of this good oxide film does not shift to a compression side since the oxide film which shows hauling stress, including a silanol so much exists as it is. On the other hand, if H_2O is added, reforming will progress in the depth direction, and if the ratio of low frequency increases, it will be thought that precise-ization of an oxide film is promoted. It thinks because the front face of a spin-on glass film serves as an elevated temperature by the ion bombardment by the RF 1MHz or less to there being no ion bombardment to a substrate and, as for this, hydrolysis and dehydration condensation of H_2O to siloxane ($Si-O$) combination are efficiently performed, since the ion in plasma cannot be followed in a RF 1MHz or more. However, only by the RF 1MHz or less, if it is going to generate plasma stably, the vacuum of 1 or less Torr is required, consequently the absolute amount of oxidization kinds, such as oxygen, ozone, water, etc. which reach a substrate, decreases, and an effect is reduced on the contrary.

[0032] Therefore, it is important to generate plasma stably by the 13.56MHz RF, and to make the ion in plasma collide with a substrate by the about 450kHz RF. Furthermore, if the total power is raised to 500W, on the whole compared with the level of 300W, it will shift to a compression side further. However, even if it gathers the ratio of low frequency, it is 1.5×10^9 dyne/cm². Above, it does not shift to a compression side. By plasma treatment, the amount of silanols in a film decreases enough, and this is considered because the upper limit of a membraneous improvement was reached by heat treatment it is [heat treatment] 400 degrees C. In addition, this 1.5×10^9 dyne/cm² Compressive stress is of the same grade as the stress shown in the silicon oxide formed by the spin-on glass film and plasma-chemistry vapor growth at the time of performing elevated-temperature (for example, 900 degrees C) heat treatment. Therefore, it turns out that a membraneous spin-on glass film of the same grade as the spin-on glass film and plasma oxidation film in which elevated-temperature heat treatment was carried out by the low-temperature process by making the ratio of low frequency about 60% or more by 500W is obtained in the total power.

[0033]

[Example] Next, the example of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is the order cross section of a process for explaining the manufacture method of the 1st example of this invention. Moreover, drawing 3 is the block diagram of the plasma generator used for heat treatment of the example of this invention. First, with reference to drawing 3, the plasma generator used in the example of this invention is explained.

[0034] With this equipment, it is equipped on the SiC susceptor 325, optical heating is carried out from a heat lamp 327 through the quartz board 326, and the silicon substrate 323 is held at the temperature of about 200–450 degrees C. Moreover, the exhaust pipe 328 is connected to the vacuum pump 329, and the pressure of a reaction chamber 324 is held at 1 – 20Torr.

[0035] The oxygen (O₂) by which flow regulation was carried out by the flow regulator 301 is introduced into the silent-discharge type ozonator 303, and the oxygen containing the ozone of 1 – 10 volume % is made to generate. H₂O gas carries out flow regulation of the water (H₂O) of the liquid supplied from the tank which is not shown by the mass-flow type liquid flow regulator 304, makes it evaporate completely with an evaporator 308, and is generated in this drawing by mixing with the helium by which flow regulation was carried out by the flow regulator 306.

[0036] In addition, an H₂O quantity of gas flow is the value which deducted the numeric value of a flow regulator 306 from the numeric value of the hydrometry machine 330, and is a value in helium conversion. Thus, the generated ozone content oxygen gas and H₂O gas are introduced into a manifold 314 from the ozone inlet 311 and the H₂O inlet 312. Moreover, for pressure regulation and plasma stabilization, flow regulation of the helium is carried out by the flow regulator 309, and it introduces into a reaction chamber 324 from the helium inlet 313 in another system.

[0037] It is mixed by 314 in a manifold and the ozone content oxygen gas introduced in the manifold 314 and H₂O gas are mostly diffused in homogeneity by hitting the gaseous diffusion board 315. Furthermore, in the shower electrode 317, it distributes to homogeneity further and is introduced into a reaction chamber 324. The shower electrode 317 is electrically insulated with other portions by the insulating ring 316, and the RF which was formed in 13.56MHz RF generator 318, and was filtered in the high-pass filter 319, and the RF which was formed in 450kHz RF generator 320, and was filtered in the low pass filter 321 are impressed through the matching box 322. Thereby, plasma is generated.

[0038] Next, with reference to drawing 1, the manufacturing process of the 1st example of this invention is explained. First, as shown in drawing 1 (a), an oxide film 102 is formed on a silicon substrate 101, and the aluminum film which contained silicon and copper on the oxide film 102 is formed. Then, the aluminum wiring 103 with a height of 0.8 micrometers is formed using photolithography technology and dry etching technology.

[0039] Next, as shown in drawing 1 (b), the plasma oxidation film 104 is deposited on the whole surface at about 0.4-micrometer thickness by the 400 degrees C [which uses a tetraethyl orthochromatic silicate (TEOS) and oxygen as a raw material on the whole surface] plasma chemical-vapor-deposition method. Here, a next spin-on glass film goes into the space during aluminum wiring enough, and in order not to make a void, you may make thickness of the plasma oxidation film 104 thin by the space interval and the aspect ratio.

[0040] Next, as shown in drawing 1 (c), the spin application of the silanol type spin-on glass film (OCD Type-2 : Tokyo adaptation shrine make) is carried out on the plasma oxidation film 104, 150 degrees C and prebaking for 1 minute are performed, and a solvent is evaporated. Next, heat treatment is performed, burned and hardened for 60 minutes in 300-degree C dryness nitrogen-gas-atmosphere using a horizontal-type furnace, and the inorganic SOG film 105 with a thickness of 0.1 micrometers is formed.

[0041] next, the plasma 106 which installs a silicon substrate 101 in the plasma generator shown in drawing 3, and contains ozone content oxygen, water, and helium for the inorganic SOG film 105 as shown in drawing 1 (d) — **** — the inorganic SOG film 107 reformed on the plasma oxidation film 104 is formed by things Under the pressure of 3.0Torr, using two RFs, 13.56MHz and 450kHz, as conditions which generate plasma, each power is set to 200W and 300W, and the interval of the shower electrode 317 and a silicon substrate 323 (101) is set to 200mils(es). An ozone content oxygen flow rate is adjusted to 2500sccm(s), using an ozone level as 10 volume %, and the pressure of a reaction chamber 324 is held at 1 – 20Torr.

and it introduces into a manifold 314 from the ozone inlet 311. Moreover, water (H₂O) is introduced into an evaporator 308 using the liquid flow regulator 304, and the H₂O gas of flow rate 1000sccm is introduced into a manifold 314 from the H₂O inlet 312 by helium conversion after evaporation. Helium is introduced into a reaction chamber 324 from the helium inlet 312 so that it may furthermore be set to total-flow 500sccm in another system. Wafer temperature is made into 400 degrees C, and plasma reforming processing is performed for 20 minutes.

[0042] Finally, as shown in drawing 1 (e), in order to obtain sufficient flat nature, application / baking process of an inorganic SOG film and the plasma reforming process of drawing 1 (d) which are shown in drawing 1 (c) are repeated 3 times, for example, and the reformed thick-film inorganic SOG film 108 of about 0.3 micrometers of thickness is formed on the plasma oxidation film 104.

[0043] Although the plasma reforming process of an application and baking of the inorganic SOG film of drawing 1 (c), and drawing 1 (d) was repeated 3 times and performed in this 1st example, if the plasma reforming process of drawing 1 (d) is previously performed only for application / baking process of the inorganic SOG film of drawing 1 (c) several times repeat deed and after that for a long time, the same reforming effect can be acquired.

[0044] Next, the 2nd example of this invention is explained with reference to drawing 2. Drawing 2 (a) - (d) is the order cross section of a process for explaining the 2nd example. the portion which drawing 2 (a) is the cross section showing the state after passing through the process from drawing 1 (a) of the 1st example to drawing 1 (c) here, and corresponds -- lower -- the sign to which 2 figures is common should give -- the explanation which is ***** and overlaps is omitted the plasma 206 which makes wafer temperature 400 degrees C and contains ozone content oxygen, water, and helium for a sample for 15 minutes as shown in drawing 2 (b) after forming the inorganic SOG film 205, as shown in drawing 2 (a) -- **** -- the reformed inorganic SOG film 207 is formed by things The generating conditions of plasma are pressure 3.0Torr(s), and set each power to 200W and 300W using 2 cycles (13.56MHz and 450kHz). The ozone content oxygen of 10 volume % was adjusted for the ozone level to 2500sccm(s), water was evaporated, the H₂O gas of flow rate 1500sccm was introduced by helium conversion, and helium was introduced so that it might be further set to total-flow 500sccm in another system.

[0045] next, the plasma 209 which contains ozone content oxygen and helium for a sample within the same equipment as shown in drawing 2 (c) -- for 5 minutes and **** -- the inorganic SOG film 210 reformed further is formed by things Plasma generating conditions and various quantities of gas flow, and wafer temperature are the same as the conditions in drawing 2 (b) except for the point which does not add water. Finally, as shown in drawing 2 (d), the reformed thick-film inorganic SOG film 211 of about 0.3 micrometers of thickness is formed on the plasma oxidation film 204 [process / plasma reforming / of drawing 2 (c) / from application / baking process of the inorganic SOG film of drawing 2 (a) to] 3 times, for example.

[0046] In this 2nd example, although the process of drawing 2 (b) and drawing 2 (c) was performed only once, even if it carries out these processes for a short time and is made to perform them repeatedly two or more times, the same reforming improvement effect can be acquired. For example, the same effect is acquired, even if it performs the process of drawing 2 (c) for 1 minute and repeats the process of drawing 2 (b) a total of 10 times for 1 minute. Moreover, although application / baking process of the inorganic SOG film shown in drawing 2 (a) and the plasma reforming process shown in drawing 2 (b) and drawing 2 (c) were repeated 3 times and performed in this 2nd example application / baking process of the inorganic SOG film of drawing 2 (a) -- previously -- the plasma reforming process of several times repeat deed, after that, drawing 2 (b), and drawing 2 (c) -- every 1 time -- or if it carries out repeatedly two or more times, the same reforming effect will be acquired Furthermore, you may be made to carry out the laminating of the SOG film formed in forming the reformed thick-film inorganic SOG film according to the 1st example, and the SOG film formed according to the 2nd example.

[0047]

[Effect of the Invention] Since the formation method of the spin-on glass film by this invention is processed in the plasma containing the oxygen and the water which contain ozone for a spin-on glass film [finishing / baking], and inert gas as explained above, the hydrolysis to an unstable

siloxane combination promotes by addition of water, by the addition and the plasma shock containing ozone of oxygen, smooth dehydration from silanol combination and oxidization can promote, and a precise spin-on glass film can obtain. and this silanol-ized reaction, and dehydration and oxidation reaction -- addition of water -- a film -- it is deeply alike, and even if it is about several 100nm film until in order to be carried out for example, it can be made precise over all thickness Therefore, according to this invention, a membraneous layer insulation film equivalent to the spin-on glass film and plasma oxidation film which carried out elevated-temperature heat treatment can be obtained according to a low-temperature process.

[0048] Moreover, when the film turned precisely, increase of the contact resistance of a contact hole or a through hole is prevented, and increase of the leakage current between contact holes and between through holes can be suppressed again. Furthermore, when etchback became unnecessary, the problem of degradation of global flat nature peculiar to an etchback process is also avoidable.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The order cross section of a process showing the 1st xample of this invention.

[Drawing 2] The order cross section of a process showing the 2nd example of this invention.

[Drawing 3] The block diagram of the plasma generator used in the example of this invention.

[Drawing 4] Drawing showing the amount of OH basis in which ***** at the time of changing the plasma gas for explaining an operation of this invention is fastidious.

[Drawing 5] Drawing showing the ratio of the low and RF power occupied to the total power for explaining an operation of this invention, and a relation with stress.

[Description of Notations]

101 201 Silicon substrate

102 202 Oxide film

103 203 aluminum wiring

104 204 Plasma oxidation film

105 205 Inorganic SOG film

106 206 Plasma containing ozone content oxygen, water, and helium

107 207 Reformed inorganic SOG film

108 211 Reformed thick-film inorganic SOG film

209 Plasma Containing Ozone Content Oxygen and Helium

210 Inorganic SOG Film Furthermore Reformed

301, 306, 309 Flow regulator

302, 305, 307, 310 Bulb

303 Ozonator

304 Liquid Flow Regulator

308 Evaporator

311 Ozone Inlet

312 H₂ O Inlet

313 Helium Inlet

314 Manifold

315 Gaseous Diffusion Board

316 Insulating Ring

317 Shower Electrode

318 13.56MHz RF Generator

319 High-pass Filter

320 450KHz RF Generator

321 Low Pass Filter

322 Matching Box

323 Silicon Substrate

324 Reaction Chamber

325 SiC Susceptor

326 Quartz Board

327 Heat Lamp

328 Exhaust Pipe

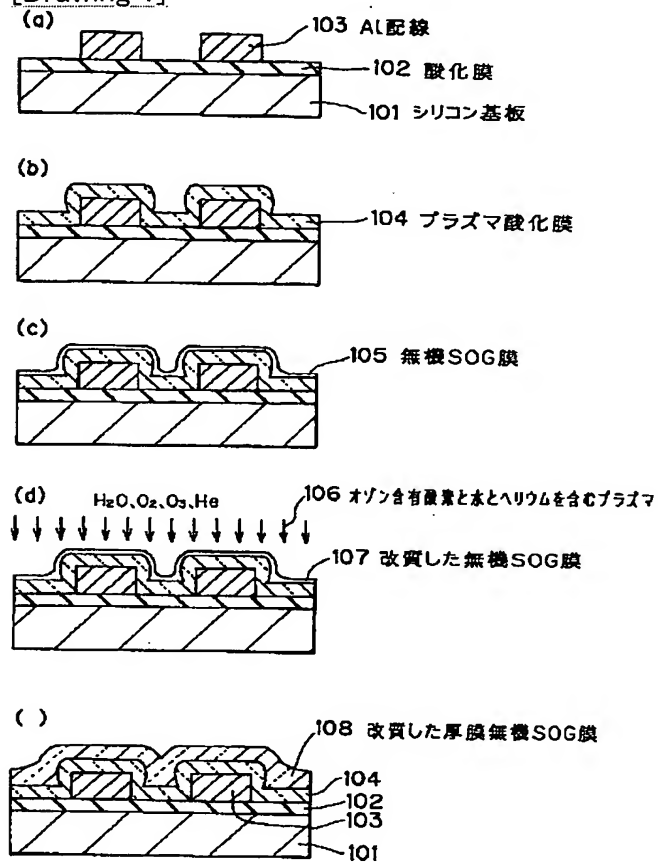
329 Vacuum Pump

330 Hydrometry Machine

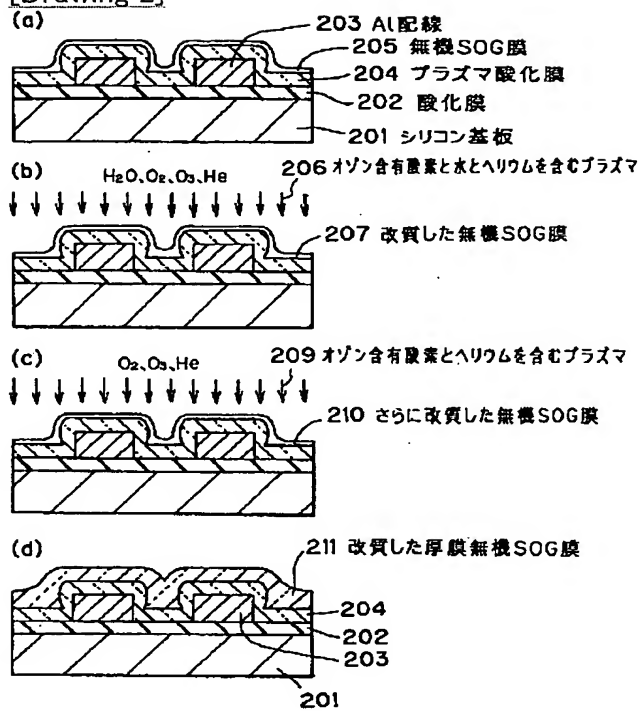
[Translation done.]

DRAWINGS

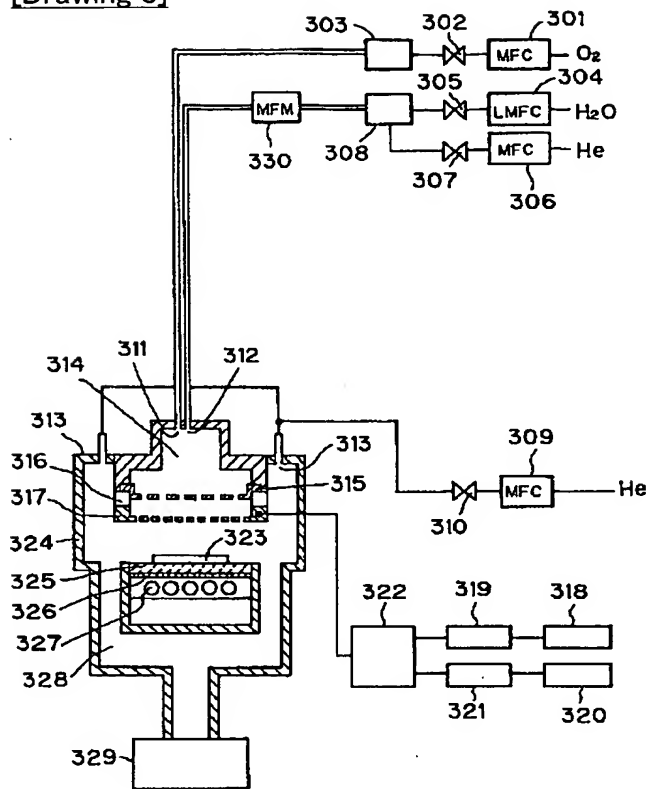
[Drawing 1]



[Drawing 2]

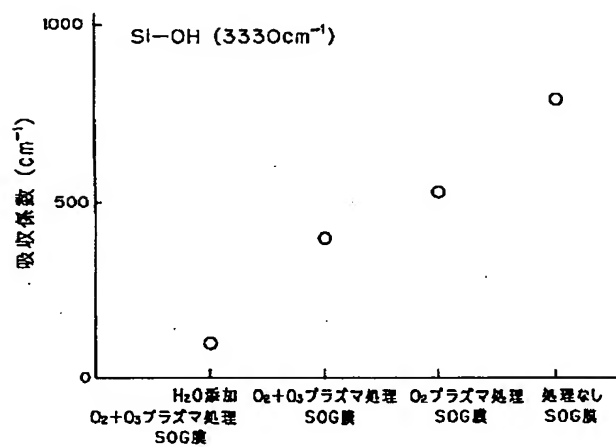


[Drawing 3]



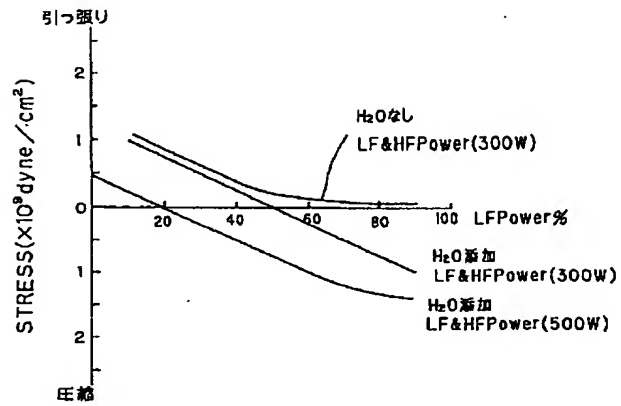
[Drawing 4]

処理の違いによるSOG膜中のOH基含有量の差異



[Drawing 5]

総パワーに占める低周波パワー比とストレスの関係



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213383

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|----------------|----------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 L 21/316 | G | | | |
| 21/31 | A | | | |
| 21/3205 | | | | |
| | | | H 0 1 L 21/ 88 | K |
| | | | 21/ 90 | K |
| | | | 審査請求 有 | 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平7-42557

(22) 出願日 平成7年(1995)2月8日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 391024021

アプライドマテリアルズジャパン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目7番1号

(72) 発明者 岸本 光司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 今岡 功

千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内 アプライド マテリアルズ ジャパン株式会社内

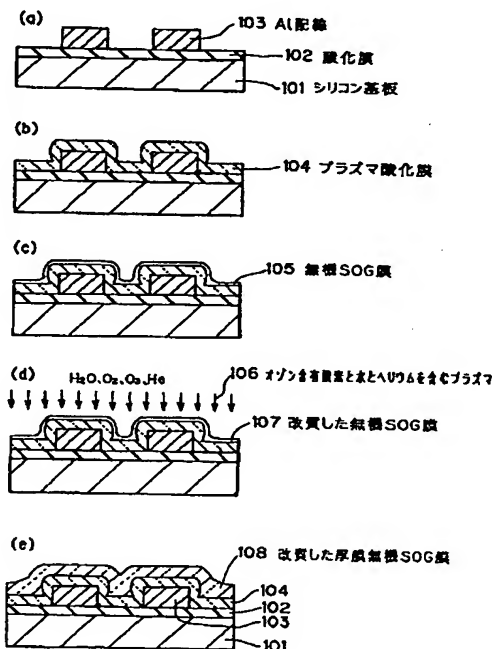
(74) 代理人 弁理士 尾身 祐助

(54) 【発明の名称】 スピンオンガラス膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 低温プロセスにより、高膜質のSOG膜を得る。

【構成】 シリコン基板101上に酸化膜102を形成しその上にAl配線103を形成する(a)。全面にプラズマ酸化膜104を形成する(b)。スピン塗布法により、無機SOG膜105を形成し、低温(300℃)にて焼成する(c)。オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝して、無機SOG膜の膜質を改善する(d)。(c)図の工程と(d)図の工程を複数回繰り返すことにより、改質した厚膜無機SOG膜108を形成する(e)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) スピン塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、

(2) 低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、

(3) 酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、を含むことを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

【請求項2】 (1) スピン塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、

(2) 低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、

(3) 酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、

(4) 酸素、オゾンおよびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質をさらに改善する工程と、を含むことを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

【請求項3】 前記第(3)の工程と前記第(4)の工程とが交互に繰り返して複数回行われることを特徴とする請求項2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項4】 前記第(3)の工程に先だて、前記第(1)の工程と前記第(2)の工程とが交互に繰り返して複数回行われることを特徴とする請求項1または2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項5】 前記第(3)の工程または前記第(4)の工程におけるプラズマガスの発生条件が、

装置：平行平板型プラズマ装置

印加高周波：200～450kHzと13.56MHzの2つの高周波

熱処理温度：250～450℃

圧力：1～20 Torr

であることを特徴とする請求項1または2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1記載のスピノングラス膜の形成方法または請求項2記載のスピノングラス膜の形成方法が連続して複数回行われることを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多層配線の層間絶縁膜としてスピノングラス (spin on glass: SOG) 膜を用いた場合の絶縁膜層の形成方法に係り、特に、層間絶縁膜としてのスピノングラス膜の膜質の改善方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の微細化に伴い、半導体装置の構成には多層配線の採用が必須になっている。多層配線を有する半導体装置の層間絶縁膜としては、上層配線と下層配線との間などの配線間の寄生容量を低減する目的から、酸化シリコン系の絶縁膜が主として用いられている。そして、配線層とこの酸化シリコン系の絶縁膜が積層されることにより、層間絶縁膜表面には大きな段差が形成される。而して、層間絶縁膜表面に大きな段差がある場合には、上層配線形成時のフォトリソグラフィ技術において、フォーカス・マージンの不足から精度のよいレジストパターン形成が困難となり、また、大きな段差のために上層の配線に断線が生じやすくなる。そこで、層間絶縁膜の表面を平坦化するための技術が各種開発されている。

【0003】 平坦化方法の一つとして有機溶剤に分散させた水酸化シリコン (シラノール: $\text{Si}(\text{OH})_4$) を回転塗布法により凹凸を伴う基板上に膜形成した後、加熱することにより、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ を熱分解して SiO_2 とし、平坦な絶縁膜 (無機系スピノングラス膜) を形成することが行われており、この方法は極めて簡便であるために一般に広く採用されている。

【0004】 しかし、下層配線の主材料がアルミニウム等の金属からなる場合、金属の融点が低いことから、高々450℃程度の熱処理しか行えないという制限がある。乾燥室素中450℃の熱処理では、スピノングラス膜の膜中には多量のシラノール結合 ($\text{Si}-\text{OH}$ 結合) が残ってしまい、また、十分な緻密化が行われずポーラスな膜となってしまう。ポーラスであること、そして、シラノール結合が大気中の水を水素結合により吸着する傾向が強いことから、形成されたスピノングラス膜は強い吸湿性を示す。

【0005】 これらの膜中に存在する水分が配線金属と反応すると、配線金属がスピノングラス膜中に溶出する原因となる。そのため、スピノングラス膜に直接配線金属が接しないように、スピノングラス膜の上下にプラズマ化学気相成長 (PECVD) 法により膜質の良好な酸化膜を形成する方法が採られている。但し、プラズマCVD酸化膜は、一般にステップカバレッジ性が悪くオーバーハング状になりやすいため、この酸化膜だけで配線形成によって生じる凹凸を埋め込むことはできない。また、スルーホール開口時にスルーホール側壁にスピノングラス膜が露出していると、下層配線上に上層配線の導体を形成する際にこのスピノングラス膜から水の脱離が起こり、その後形成した上層配線との接触抵抗が増加するという問題を招く。特に、1μm以下の径のスルーホールでは、接触抵抗増大の問題は深刻になる。さらに、スピノングラス膜中に絶縁抵抗の低いシラノール結合 ($\text{Si}-\text{OH}$ 結合) が多量に含まれていることにより、スルーホール間でのリーク電流が増大する。

【0006】この対策として、スルーホール開口時にスルーホール側壁にスピノングラス膜が露出しないように、下層配線上のスピノングラス膜をドライエッチング技術を用いた全面エッチバック法により、すべて取り去る方法が一般的に採用されている。この方法では、スルーホールの側壁がすべて良質の酸化膜で形成されるため、低抵抗なスルーホールでの接触が得られるが、多層配線になる程、エッチバックの回数が増加するため、ドライエッチング装置の処理能力不足が問題となる。

【0007】また、現状では、スピノングラス膜のドライエッチング・レートがプラズマ酸化膜のそれに比べて、極端に大きいため、下層配線上のスピノングラス膜をすべて取り去る際に、下層配線の占有面積の少ない、広い面積の凹状の部分もエッチングされ、グローバルな平坦性が低下するという問題点も起こる。

【0008】さらに、スピノングラス膜中に多量のシラノール結合が含まれているため、その後の膜成長時等において400℃程度の熱が加えられるたびに、これらの結合どうして脱水・縮合を起こし、水が遊離してしまい、デバイス特性に悪影響を与える。例えば、MOSデバイスの場合、この水がゲート付近まで移動して界面準位を増加させ、デバイス特性を劣化させる。

【0009】そこで、スピノングラス膜の膜質自身を改善しようとする方法が幾つか提案されている。その第1の方法は、例えば、特開平4-116825号公報に開示された方法（以下、これを第1の従来例という）であって、これは以下のような工程からなる。

【0010】まず、水酸化シリコン〔Si(OH)₄〕を原料とする無機スピノングラス膜を回転塗布法により塗布し、120℃程度の温度でこのスピノングラス膜を乾燥する。次に、マイクロ波プラズマ処理装置或いはマイクロ波ダウンフロー処理装置を用いて、水蒸気（H₂O）を励起して水素ラジカルを生成し、このラジカルにスピノングラス膜を曝す。この処理により、水素ラジカルがスピノングラス膜中に入り込み固定される。この後、乾燥窒素雰囲気中で、800℃の温度で加熱し、固定されていた水素ラジカルがスピノングラス膜中に存在する未反応のOH基のHあるいはOH基自身を引き抜いて、H₂やH₂Oとしてスピノングラス膜から脱離させる。その結果、脱水縮合が進行し、スピノングラス膜は膜全体が改質される。

【0011】第2の方法は、例えば、特開平4-174520号公報に開示された方法（以下、これを第2の従来例という）であって、これは以下のような工程を含むものである。まず、無機スピノングラス膜を回転塗布法により塗布し、200℃窒素雰囲気中で30分間、このスピノングラス膜をアニールする。次に、この膜を炭素（C）を含む活性な混合ガスに曝す。例えば、CO、CO₂等の炭素の酸化物ガスとO₂との混合ガスのプラズマに曝す。

【0012】この段階で、スピノングラス膜中のシラノール結合が激減し、その一部が炭素化合物と置換する。その後、安定化のために450℃以下の温度で窒素または酸素雰囲気中でベークを行う。これにより、Si-OマトリックスとC化合物との結合が強化される。このベークの前または後、あるいは前後にメタノール、エタノール等の有機溶媒に浸漬すると、シラノール結合の-OH基が失われて空になったSiサイトには有機基が結合する。炭素化合物が表面に存在する膜は撥水性を示すことが知られており、上記の処理により耐湿性は向上する。ベーク処理前に有機溶媒に浸漬すると有機基との置換によりシラノール結合（Si-OH結合）が減少し、その後のベーク時の脱水縮合による収縮が緩和される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述した第1の従来例の層間絶縁膜の形成方法は、以下のような問題点があった。まず、水蒸気（H₂O）プラズマ処理後、スピノングラス膜中に固定される水素ラジカルを完全に抜き去るためには、窒素雰囲気中で800℃の温度で熱処理をする必要がある。この高温のため、アルミニウム等の融点の低い金属配線上のスピノングラス膜の改質には不適当である。そこで、熱処理の温度を450℃以下で行うと、スピノングラス膜中にシラノール結合および水素ラジカルが多量に残ってしまい、〔従来の技術〕の欄で説明した従前のスピノングラス膜と同様の問題点を持つものとなる。この従来例では、さらに、その後の膜成長時等において400℃程度の熱が加えられるたびに、上記の結合から水素イオンが遊離してしまい、デバイス特性に悪影響を与える。例えば、MOSデバイスの場合、この可動イオンがゲート付近まで移動して界面準位を増加させ、デバイス特性を劣化させる。

【0014】また、上述した第2の従来例では、以下のような問題点があった。まず、スピノングラス膜中に多量の有機基が存在し、耐湿性という面では改善されているものの、反面、有機スピノングラス膜と同様の欠点がある。すなわち、このスピノングラス膜にスルーホールを形成する場合、スルーホール開口後、フォトリソストリッピングのために酸素アッシング処理を行わなければならないが、この処理で、スピノングラス膜中の炭素が酸化され、膜がポーラスになったり、体積減少が起きてスルーホール形状が樽型となってしまったりする欠点がある。

【0015】また、下地のデバイスとしてフラッシュメモリ等の不揮発性メモリが形成されている場合、このスピノングラス膜中の炭素が遊離して下層層間絶縁膜を拡散し、トンネル酸化膜にまで到達してトンネル酸化膜のリーク電流を増大させるという問題も起こる。

【0016】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであって、その目的は、低温度での処理により、膜全体に十分に脱水・酸化現象が起こるようにして、十分

に緻密化されたスピノングラス膜を提供しうるようにすることである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、(1)スピノ塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、(2)低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、(3)酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、を含むスピノングラス膜の形成方法、が提供される。

【0018】

【作用】本発明の作用について本願発明者の行った実験に基づいて説明する。図4と図5は、本願発明者の行った実験結果を示す図である。また、この実験に用いた試料は、図3に示すようなプラズマ発生装置を用いて熱処理を行った。すなわち、シリコン基板上にシリノールタイプのスピノングラス膜(OC D Type-2:東京応化社製)をスピノ塗布し、150℃、1分間のブリベークを行い溶媒を蒸発させる。

【0019】次に、横型炉を用いて300℃乾燥窒素雰囲気中で60分間熱処理を行い焼き固め、厚さ0.1μmのスピノングラス膜を形成する。次に、図3に示すプラズマ発生装置内で、このスピノングラス膜をオゾン含有酸素と水とヘリウムを含んでなるプラズマに曝すことで、改質したスピノングラス膜を形成する。プラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56MHzと450kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200Wと300Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323の間隔を5.08mm

(200mils)とする。

【0020】酸素をオゾン発生器303に供給してオゾン濃度が10体積%のオゾン含有酸素を生成し、これを流量調節器301で2500sccmの流量に調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水を液体流量調節器304を介して蒸発器308に導入し蒸発後、流量調節器306を調節し、ヘリウム換算で流量1000sccmのH₂OガスをH₂O導入口312よりマニホールド314に導入する(「ヘリウム換算」の意味については後述する)。さらに別系統で総流量500sccmとなるようにヘリウムをHe導入口313より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、プラズマ改質処理を20分間行なった。

【0021】なお、プラズマ種の比較のために、プラズマ処理をしなかったサンプル(400℃、20分の熱処理のみを行ったサンプル)と、プラズマのガス種を減らしたサンプル、すなわち、酸素とヘリウムを含むプラズマ、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルを作製した。この場合、酸素の流量とヘリウムの総流量は同じである。

【0022】図4は、赤外吸収スペクトルから得られる膜中水分量の測定データであって、サンプルを処理後放置し、大気中の水分を吸湿した後での測定結果である。特に、3330cm⁻¹付近のシリノール(便宜上Si-OHと表示してある)結合による吸収スペクトルを中心に調べている。通常、この波数の吸収スペクトルに対応するシリノール結合は、酸化膜中のマイクロポイドに集合したシリノール結合に対応する。すなわち、ポーラスな膜の微細なマイクロポイドにシリノール結合が集合し、さらにこのシリノール結合に水が水素結合した状態となっている。このシリノール結合が多いことは、もともとの酸化膜の密度が低く、酸化膜がポーラスで引っ張り性のストレスを有していることを示している。ポーラスで引っ張り性のストレスが作用していることは、高い吸湿性を示し、また、前記のように、このシリノール結合が多いことは大気放置による吸湿のしやすさも示している。

【0023】プラズマ処理なしのサンプルでは、もともとスピノングラス膜形成直後から膜中に存在するシリノール結合の他に、放置によって、大気中の水分を吸湿するため、図4において、膜中にシリノール結合が多量に含まれることが示される。酸素とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルでは、その量はプラズマ処理なしのサンプルの約3分の2にまで減少するが、まだ膜中に多量にシリノール結合を含んでいる。また、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルでは、その量はプラズマ処理なしのサンプルの約半分にまで減少するが、同様にまだ膜中に多量にシリノール結合が存在する。

【0024】しかし、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルでは、シリノール結合は極端に減少している。また、酸素とヘリウムを含むプラズマ、または、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマにスピノングラス膜を曝した場合、膜中シリノール量は、初めの数分間で急激に減少し、その後20分間までプラズマ処理を行っても膜中シリノール量があまり変化しないのに対して、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマに曝した場合、初めの数分間で急激な減少を示した後、時間とともに徐々に減少していった。

【0025】これは、酸素とヘリウムまたはオゾン含有酸素とヘリウムでプラズマ処理した場合、スピノングラス膜の表面近傍で脱水と酸化が行われ、最表面層のみ非常に膜質がよく、結合力の強い酸化膜が形成され、却って、この良質の酸化膜がキャップ層となって酸化剤の深さ方向に進行しても、深い領域の酸化が容易に進行しなかったためと考えられる。

【0026】これに対して、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマに曝した場合、水の存在で、膜質の良い酸化膜と膜質の悪い酸化膜の界面領域で歪んだシロキサン結合(Si-O-Si)が加水分解されて、一旦

シラノール結合を形成し、次いで、再びオゾンおよび酸素が供給されて、安定な結合角および結合長の近くで脱水と酸化が行われて安定したシロキサン結合を形成する。そして、シラノール結合の存在する間は膜はポーラスで吸湿性があるため、深さ方向に水とオゾンと酸素の供給が続けられるため、長時間に渡ってシラノール結合の減少が続く。

【0027】この場合に、シロキサン結合への加水分解は、歪んだ結合に対して選択的に行われ、安定な結合ではほとんど行われない。また、ポーラスで引っ張り応力を示す膜ほど、容易に加水分解され、深さ方向へと改質効果が進行する。以上のように、酸素とヘリウムまたはオゾン含有酸素とヘリウムでプラズマ処理した場合には、脱水縮合反応（酸化反応）のみとなるため、酸化膜を十分に改質するためには高エネルギーまたは高温が必要となる。これに対して、水を加えた場合には、脱水縮合反応と並行して加水分解反応が起こるため、400℃以下の低温でも膜深くまでの脱水縮合反応が可能になったものと考えられる。

【0028】さらに、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに水を加えていく実験を行うと、改質効果はある水分量で最大となり、それ以上の水分量では、却って改質効果は落ちる。これは、オゾン含有酸素に対する水の比率を高くすると、加水分解が促進され、酸素とオゾンのプラズマによる脱水縮合が追いつかず、膜中にシラノール結合が多く残り、膜質の劣化を招くためである。よって、常に水を加えてプラズマ改質を行う場合、オゾン含有酸素プラズマによる脱水縮合と酸化を主に、水による加水分解を補助的に行うことが重要である。

【0029】次に、13.56MHzと450kHzの2周波の総パワーに占める450kHzの低周波のパワーの比率がストレスへ及ぼす影響を調べるために、低周波パワー比率の異なるオゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルを作製した。また、総パワー値のストレスへ及ぼす影響を調べるために総パワー値を300Wに減少して同様の実験を行い、さらに、水の添加の効果を確かめるために、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝すサンプルにも同様に低周波パワー比率を振りストレスを測定した。これらのパラメーター以外の圧力、ガス流量、基板温度、時間は図4の場合の処理条件と同じである。ストレスはプラズマ処理後、室温で測定した。ここで、ストレスとは、シリコン基板上に成膜を行い室温に戻されたときに膜がシリコン基板に加えるストレスを意味する。緻密なシリコン酸化膜が形成された場合、シリコンと酸化膜との熱膨張係数の違いからシリコン基板には強い圧縮性のストレスが加わる。

【0030】測定結果を図5に示す。図5より、水（H₂O）なしで、総パワー値を300Wにした場合、低周波の比率の上昇とともに、ストレスは引っ張り側からス

トレスフリーへと変化するが、決して圧縮側へは移行しない。しかし、H₂Oを添加するとH₂Oなしの水準に比べ全体に圧縮側にシフトし、さらに低周波の比率が増大すると圧縮側へと移行し始める。

【0031】H₂Oなしの場合、スピンオングラスの最表面層のみが改質され、この良質の酸化膜の下はシラノールを多量に含みかつ引っ張り応力を示す酸化膜がそのまま存在するため圧縮側へは移行しないものと考えられる。これに対して、H₂Oを添加すると深さ方向に改質が進み、かつ、低周波の比率が増大すると酸化膜の緻密化が促進されるものと考えられる。これは、1MHz以上の高周波ではプラズマ中のイオンは追従できないため、基板へのイオン衝撃がないのに対して、1MHz以下の高周波では、スピンオングラス膜の表面がイオン衝撃で高温となり、シロキサン（Si-O）結合へのH₂Oの加水分解及び脱水縮合が効率よく行われるためと考えられる。しかし、1MHz以下の高周波だけで、プラズマを安定に発生させようとする、1 Torr以下の真空が必要であり、その結果、基板に到達する酸素とオゾンと水などの酸化種の絶対的な量が少なくなり、却って効果は減殺される。

【0032】よって、13.56MHzの高周波により、プラズマを安定に発生させ、450kHz程度の高周波により、プラズマ中のイオンを基板に衝突させることが重要である。さらに、総パワーを500Wに上げると、300Wの水準に比べ全体的にさらに圧縮側にシフトする。しかし、低周波の比率を上げても、 $1.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以上には圧縮側へ移行しない。これは、プラズマ処理によって、膜中シラノール量が十分減少し、400℃の熱処理では膜質改善の上限に達したためと考えられる。なお、この $1.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の圧縮応力は、高温（例えば、900℃）熱処理を行った場合のスピンオングラス膜やプラズマ化学気相成長法により形成したシリコン酸化膜において示される応力と同程度のものである。よって、総パワーを500Wで、低周波の比率を約60%以上にするにより、低温プロセスにより、高温熱処理されたスピンオングラス膜やプラズマ酸化膜と同程度の膜質のスピンオングラス膜が得られることが分かった。

【0033】

【実施例】次に、本発明の実施例について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施例の製造方法を説明するための工程順断面図である。また、図3は、本発明の実施例の熱処理に用いられるプラズマ発生装置の構成図である。まず、図3を参照して、本発明の実施例において用いられるプラズマ発生装置について説明する。

【0034】この装置では、シリコン基板323は、SiCサセプタ325上に装着され、石英板326を通して加熱ランプ327から光加熱され、200～450℃

程度の温度に保持されている。また、排気管328は真空ポンプ329に接続されており、反応室324の圧力は、1~20 Torrに保持されている。

【0035】流量調節器301で流量調節された酸素(O_2)を、無声放電型のオゾン発生器303に導入し、1~10体積%のオゾンを含む酸素を生成させる。 H_2O ガスは、この図では示されていないタンクから供給される液体状の水(H_2O)を、マスフロー型の液体流量調節器304で流量調節し、蒸発器308で完全に気化させ、流量調節器306で流量調節されたヘリウムと混合することにより生成する。

【0036】なお、 H_2O ガス流量は、流量測定器330の数値より流量調節器306の数値を差し引いた値であり、ヘリウム換算での値である。このようにして生成された、オゾン含有酸素ガス、および、 H_2O ガスは、オゾン導入口311、および、 H_2O 導入口312からマニホールド314に導入される。また、圧力調整、および、プラズマ安定化のために、ヘリウムを流量調節器309で流量調節し、別系統で、He導入口313から反応室324に導入する。

【0037】マニホールド314内に導入された、オゾン含有酸素ガス、および、 H_2O ガスは、マニホールド内314で混合され、ガス拡散板315に当たることによって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極317に当たると、一層均一に分散し、反応室324に導入される。シャワー電極317は、絶縁リング316によって他の部分と電気的に絶縁されており、13.56 MHz高周波電源318において形成されハイパスフィルタ319において濾波された高周波、および、450 kHz高周波電源320において形成されローパスフィルタ321において濾波された高周波が、マッチングボックス322を介して印加されている。これによりプラズマが生成される。

【0038】次に、図1を参照して、本発明の第1の実施例の製造工程を説明する。まず、図1(a)に示すように、シリコン基板101上に、酸化膜102を形成し、酸化膜102上にシリコンと銅を含有したアルミニウム膜を成膜する。その後、フォトリソグラフィ技術とドライエッチング技術を用いて高さ0.8 μm のAl配線103を形成する。

【0039】次に、図1(b)に示すように、全面にテトラエチルオルソシリケート(TEOS)と酸素を原料とする、400℃でのプラズマ化学気相成長法により、プラズマ酸化膜104を全面に約0.4 μm の膜厚に堆積する。ここで、Al配線間のスペースに後のスピニングガラス膜が十分入り、ボイドができないようにするためにスペース間隔とアスペクト比によってプラズマ酸化膜104の膜厚を薄くしてもよい。

【0040】次に、図1(c)に示すように、プラズマ酸化膜104上にシラノールタイプのスピニングガラス

膜(OCD Type-2:東京応化社製)をスピン塗布し、150℃、1分間のプリベークを行い溶媒を蒸発させる。次に、横型炉を用いて300℃の乾燥室素雰囲気中で60分間熱処理を行って焼き固め、厚さ0.1 μm の無機SOG膜105を形成する。

【0041】次に、図1(d)に示すように、図3に示すプラズマ発生装置内にシリコン基板101を設置し、無機SOG膜105を、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝すことで、プラズマ酸化膜104上に改質した無機SOG膜107を形成する。プラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56 MHzと450 kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200 Wと300 Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323(101)の間隔を2.00 mmとする。オゾン濃度を10体積%として、オゾン含有酸素流量を2500 sccmに調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水(H_2O)を液体流量調節器304を用いて蒸発器308に導入し蒸発後、ヘリウム換算で流量1000 sccmの H_2O ガスを H_2O 導入口312よりマニホールド314に導入する。さらに別系統で総流量500 sccmとなるようにヘリウムをHe導入口312より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、プラズマ改質処理を20分間行う。

【0042】最後に、図1(e)に示すように、十分な平坦性を得るために、図1(c)に示す無機SOG膜の塗布・焼成工程と図1(d)のプラズマ改質工程をたとえば3回繰り返す、膜厚約0.3 μm の改質した厚膜無機SOG膜108をプラズマ酸化膜104の上に形成する。

【0043】この第1の実施例では、図1(c)の無機SOG膜の塗布・焼成と図1(d)のプラズマ改質工程を3回繰り返した行ったが、図1(c)の無機SOG膜の塗布・焼成工程だけを先に数回繰り返す行い、その後、図1(d)のプラズマ改質工程を長時間行えば同じ改質効果を得ることができる。

【0044】次に、本発明の第2の実施例について図2を参照して説明する。図2(a)~(d)は、第2の実施例を説明するための工程順断面図である。ここで、図2(a)は、第1の実施例の図1(a)から図1(c)までの工程を経た後の状態を示す断面図であって、対応する部分には下2桁が共通する符号が付せられているので、重複する説明は省略する。図2(a)に示すように、無機SOG膜205を形成した後、図2(b)に示すように、ウェハ温度を400℃として15分間、試料をオゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ206に曝すことで、改質した無機SOG膜207を形成する。プラズマの発生条件は、圧力3.0 Torrで、13.56 MHzと450 kHzの2周波を用いて、各パワーを200 Wと300 Wとした。オゾン濃度を10体

積%のオゾン含有酸素を2500 sccmに調節し、水を蒸発させ、ヘリウム換算で流量1500 sccmのH₂Oガスを導入し、さらに別系統で総流量500 sccmとなるようにヘリウムを導入した。

【0045】次に、図2(c)に示すように、同一装置内で、サンプルをオゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマ209に5分間、曝すことにより、さらに改質した無機SOG膜210を形成する。プラズマ発生条件および各種ガス流量、ウェハ温度は、水を添加しない点を除いて、図2(b)での条件と同じである。最後に、図2(d)に示すように、図2(a)の無機SOG膜の塗布・焼成工程から図2(c)のプラズマ改質工程までをたとえば3回繰り返す、膜厚約0.3 μmの改質した厚膜無機SOG膜211をプラズマ酸化膜204の上に形成する。

【0046】この第2の実施例では、図2(b)と図2(c)の工程を1回だけ行ったが、これらの工程を短時間に複数回繰り返すようにしても同じ改質改善効果を得ることができる。例えば、図2(b)の工程を1分間、図2(c)の工程を1分間行い、合計10回繰り返しても同じ効果が得られる。また、この第2の実施例では、図2(a)に示す無機SOG膜の塗布・焼成工程と、図2(b)、図2(c)に示したプラズマ改質工程とを3回繰り返す行ったが、図2(a)の無機SOG膜の塗布・焼成工程だけを先に数回繰り返す行い、その後、図2(b)と図2(c)のプラズマ改質工程を1回ずつあるいは複数回繰り返す行えば同じ改質効果が得られる。さらに、改質した厚膜無機SOG膜を形成するのに、第1の実施例により形成したSOG膜と第2の実施例により形成したSOG膜とを積層するようにしてもよい。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるスピニングガラス膜の形成方法は、焼成済みのスピニングガラス膜を、オゾンを含む酸素と水と不活性ガスを含むプラズマ中で処理するものであるため、水の添加により不安定なシロキサン結合への加水分解を促進し、オゾンを含む酸素の添加およびプラズマ衝撃により、シラノール結合からの円滑な脱水、酸化を促進することができ、緻密なスピニングガラス膜を得ることができる。そして、このシラノール化反応と脱水・酸化反応が水の添加により膜深くにまで行われるようになるため、例えば数100 nm程度の膜であっても全膜厚に渡って緻密化することができる。したがって、本発明によれば、低温プロセスにより、高温熱処理をしたスピニングガラス膜やプラズマ酸化膜と同等の膜質の層間絶縁膜を得ることができる。

【0048】また、膜が緻密化されたことにより、コンタクトホールやスルーホールの接触抵抗の増大が防止されまたコンタクトホール間、スルーホール間のリーク電

流の増大を抑制することができる。さらに、エッチバックが必要なくなったことにより、エッチバック工程に特有なグローバルな平坦性の劣化という問題も回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す工程順断面図。

【図2】本発明の第2の実施例を示す工程順断面図。

【図3】本発明の実施例において用いられるプラズマ発生装置の構成図。

10 【図4】本発明の作用を説明するための、プラズマガスを変更した場合の膜中にのこるOH基の量を示す図。

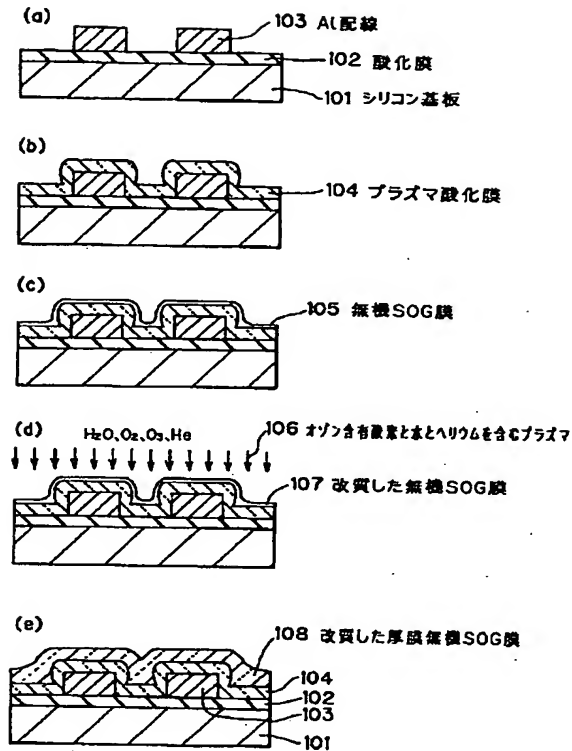
【図5】本発明の作用を説明するための、総パワーに占める低・高周波パワーの比と、ストレスとの関係を示す図。

【符号の説明】

- 101、201 シリコン基板
- 102、202 酸化膜
- 103、203 Al配線
- 104、204 プラズマ酸化膜
- 20 105、205 無機SOG膜
- 106、206 オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ
- 107、207 改質した無機SOG膜
- 108、211 改質した厚膜無機SOG膜
- 209 オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマ
- 210 さらに改質した無機SOG膜
- 301、306、309 流量調節器
- 302、305、307、310 バルブ
- 303 オゾン発生器
- 30 304 液体流量調節器
- 308 蒸発器
- 311 オゾン導入口
- 312 H₂O導入口
- 313 He導入口
- 314 マニホールド
- 315 ガス拡散板
- 316 絶縁リング
- 317 シャワー電極
- 318 13.56MHz高周波電源
- 40 319 ハイパスフィルタ
- 320 450kHz高周波電源
- 321 ローパスフィルタ
- 322 マッチングボックス
- 323 シリコン基板
- 324 反応室
- 325 SiCサセプタ
- 326 石英板
- 327 加熱ランプ
- 328 排気管
- 50 329 真空ポンプ

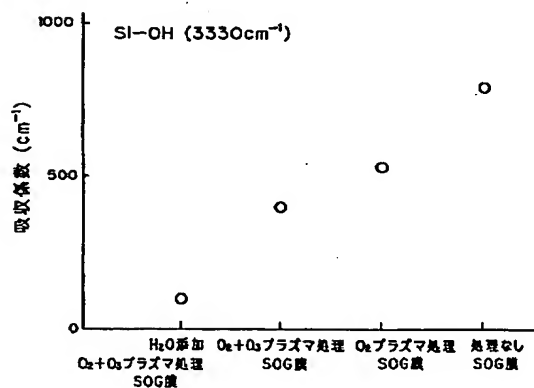
330 流量測定器

【図1】

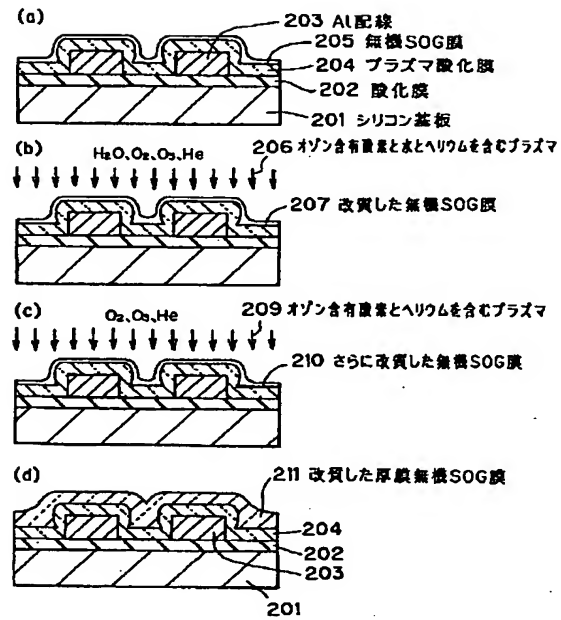


【図4】

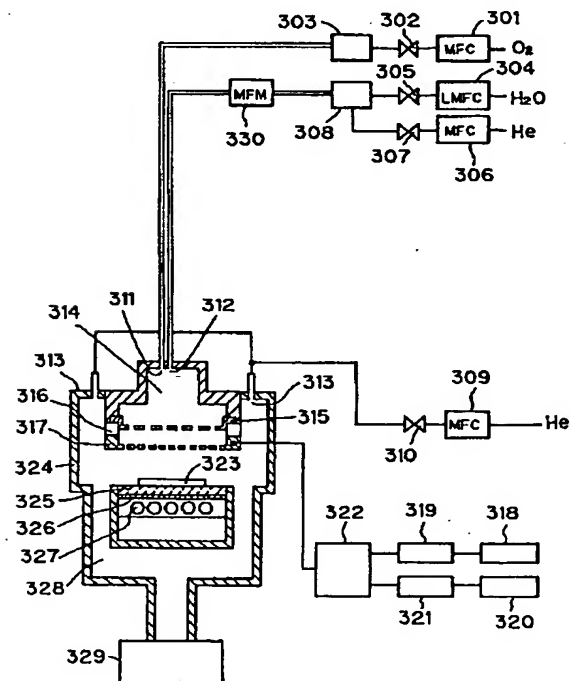
処理の違いによるSOG膜中のOH基含有量の差異



【図2】

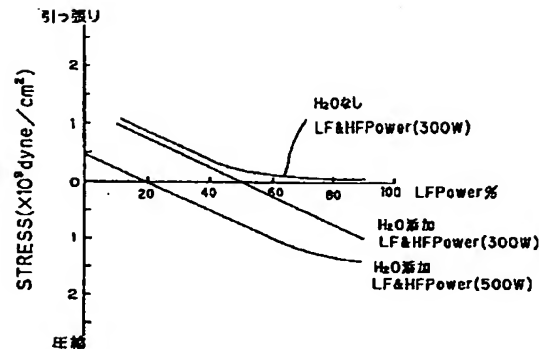


【図3】



【図5】

総パワーに占める低周波パワー比とストレスの関係



【手続補正書】

【提出日】平成7年12月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】なお、プラズマ種の比較のために、プラズマ処理をしなかったサンプル（400℃、20分間の熱処理のみを行ったサンプル）と、プラズマのガス種を減らしたサンプル、すなわち、酸素とヘリウムを含むプラズマ、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルを作製した。この場合、酸素の流量とヘリウムの総流量は同じである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】次に、図1(d)に示すように、図3に示*

*すプラズマ発生装置内にシリコン基板101を設置し、無機SOG膜105を、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝すことで、プラズマ酸化膜104上に改質した無機SOG膜107を形成する。プラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56MHzと450kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200Wと300Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323(101)の間隔を200mmとする。オゾン濃度を10体積%として、オゾン含有酸素流量を2500sccmに調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水(H₂O)を液体流量調節器304を用いて蒸発器308に導入し蒸発後、ヘリウム換算で流量1000sccmのH₂OガスをH₂O導入口312よりマニホールド314に導入する。さらに別系統で総流量500sccmとなるようにヘリウムをHe導入口313より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、プラズマ改質処理を20分間行う。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

H01L 21/768

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所